

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-291439

(P2004-291439A)

(43) 公開日 平成16年10月21日(2004.10.21)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
B44C 1/175

F1

B44C 1/175

D

テーマコード (参考)  
3B005

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2003-87675 (P2003-87675)  
(22) 出願日 平成15年3月27日 (2003.3.27)(71) 出願人 000002886  
大日本インキ化学工業株式会社  
東京都板橋区坂下3丁目35番58号  
(71) 出願人 392036821  
日本アコール株式会社  
埼玉県桶川市赤堀2-20  
(74) 代理人 100088764  
弁理士 高橋 勝利  
(72) 発明者 池田 久徳  
千葉県佐倉市大崎台3-4-5-3-103  
(72) 発明者 永田 寛知  
千葉県佐倉市石川635-7

最終頁に続く

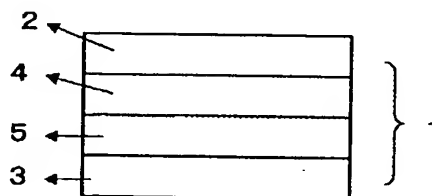
(54) 【発明の名称】 水圧転写用フィルム及びそれを用いた水圧転写体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 温度及び湿度の影響を受け難く、ブロッキングを起こしにくい水圧転写用フィルム及びその製造方法を提供すること、並びにその水圧転写フィルムを使用した転写層の転写不良による表面欠陥のない硬化樹脂層を有する水圧転写体の製造方法を提供することにある。

【解決手段】 剥離性フィルム(1)上に、水溶性または水膨潤性樹脂からなる支持体と、有機溶剤に溶解可能な転写層と、剥離性フィルム(2)とを積層させたことを特徴とする水圧転写用フィルム及びドライラミネーションによる該水圧転写用フィルムの製造方法、並びに該水圧転写用フィルムから剥離性フィルム(1)及び剥離性フィルム(2)をそれぞれ剥離した後に、前記支持体フィルムを下にして水に浮かべ、有機溶剤により前記転写層を活性化し、前記転写層を被転写体に転写し、前記支持体フィルムを除去する水圧転写体の製造方法。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

剥離性フィルム（１）上に、水溶性または水膨潤性樹脂からなる支持体と、有機溶剤に溶解可能な転写層と、剥離性フィルム（２）とを積層させたことを特徴とする水圧転写用フィルム。

## 【請求項 2】

前記転写層が、前記支持体上に、有機溶剤に溶解可能な硬化性樹脂層と、有機溶剤に溶解可能な印刷インキ皮膜または塗料皮膜から成る装飾層とをこの順に積層させた請求項 1 記載の水圧転写用フィルム。

## 【請求項 3】

前記硬化性樹脂層が、１分子中に３つ以上の（メタ）アクリロイル基を有する活性エネルギー線硬化性樹脂と、前記活性エネルギー線硬化性樹脂に相溶するガラス転移温度が 35℃～200℃の非重合性の熱可塑性樹脂を含有する請求項 1 に記載の水圧転写用フィルム

10

## 【請求項 4】

前記活性エネルギー線硬化性樹脂がポリウレタン（メタ）アクリレートであり、前記非重合性の熱可塑性樹脂がポリメタアクリレートである請求項 2 に記載の水圧転写用フィルム

## 【請求項 5】

前記硬化性樹脂層が、ブロックイソシアネートとポリオールを含有する請求項 1 から 3 のいずれかに記載の水圧転写用フィルム。

20

## 【請求項 6】

剥離性フィルム（１）上に、水溶性または水膨潤性樹脂からなる支持体と、有機溶剤に溶解可能な硬化性樹脂層とを積層したフィルム（Ａ）と、剥離性フィルム（２）上に、有機溶剤に溶解可能な印刷インキ皮膜または塗料皮膜から成る装飾層を設けたフィルム（Ｂ）とを、前記フィルム（Ａ）の硬化性樹脂層と前記フィルム（Ｂ）の装飾層とが相対するようにドライラミネーションにより貼り合わせることを特徴とする水圧転写用フィルムの製造方法。

## 【請求項 7】

請求項 1 から 5 に記載の水圧転写用フィルムを、該フィルムから剥離性フィルム（１）及び剥離性フィルム（２）をそれぞれ剥離した後に、前記支持体フィルムを下にして水に浮かべ、有機溶剤により前記転写層を活性化し、前記転写層を被転写体に転写し、前記支持体フィルムを除去することを特徴とする水圧転写体の製造方法。

30

## 【請求項 8】

請求項 2 から 5 に記載の水圧転写用フィルムを、該フィルムの両表面から剥離性フィルム（１）及び剥離性フィルム（２）をそれぞれ剥離した後に、前記支持体を下にして水に浮かべ、有機溶剤により前記転写層を活性化し、前記転写層を被転写体に転写し、前記支持体を除去し、次いで前記転写層を活性エネルギー線照射と加熱の少なくとも一種で硬化させることを特徴とする水圧転写体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【発明の属する技術分野】

40

本発明は、水圧転写フィルム、該水圧転写フィルムの製造方法、及び該水圧転写用フィルムを用いた水圧転写体の製造方法に関する。

## 【従来の技術】

水圧転写法は意匠性に富む装飾層を複雑な三次元形状の成形品に付与できる方法である。しかしながら、水圧転写用フィルムは水溶性もしくは水膨潤性の樹脂から成る支持体フィルムを利用しているので、温度及び湿度による支持体フィルムの膨潤・収縮等の挙動が与える水圧転写フィルムへの影響は大きい。すなわち、水圧転写フィルム製造工程における温度及び湿度という環境の変化による支持体フィルムのたるみや、印刷や塗工時の張力と熱による支持体フィルムの収縮は、転写層を設けるための印刷や塗工における精密性並び

50

に安定性を確保するのを困難にしており、温度及び湿度の管理が不可欠である。また、製造された水圧転写用フィルムの保管においても、温度及び湿度の管理が非常に重要であり、それでもなお、有効使用期限などの手段を講じなければならない。このような水溶性もしくは水膨潤性の樹脂から成る支持体フィルムを使用するが故の課題が存在しながら、何ら解決策が取られていない。

さらに、水圧転写法による成形品の製造方法は、水圧転写後にさらに水圧転写した装飾層に硬化性樹脂を保護層としてスプレー塗装する必要があるため、水圧転写法による成形品の製造は、少量多品種の製造には適しているが、コスト高であり、水圧転写法で製造される成形品は高級品や限定品に限られていた。

水圧転写製造方法の煩雑さとコスト高を解消するためには、水圧転写法によって硬化性樹脂層を被転写体に転写する試みがなされている（例えば、特許文献1参照。）には、電離放射線の照射または熱で硬化する樹脂塗工層を有する水圧転写用シートと該水圧転写用シートを用いて被転写体に塗工層を転写した後、電離放射線または熱で該塗工層を硬化させる、硬化樹脂層を有する成形品の製造方法が開示されている。

【特許文献1】

特開昭64-22378号公報

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、該公報に記載の水圧転写用フィルムは、温度及び湿度の影響により、たるみや収縮を生じやすい支持体フィルムを使用しているため数 $\mu\text{m}$ という硬化性樹脂層の塗工における安定した膜厚制御は困難である。さらに、硬化性樹脂層に用いる樹脂が制限されることに加え、その硬化性樹脂層が室温で粘着性がないものであっても、製造された水圧転写用フィルムをロール状に巻き取って長期間保存すると、温度及び湿度の影響による支持体フィルムの膨潤及び収縮挙動に伴う未硬化の硬化性樹脂層の変形（皺等の発生）、あるいは、硬化性樹脂層と支持体フィルム間、もしくは装飾層と支持体フィルム間でブロッキングが発生する問題点があった。

本発明が解決しようとする課題は、温度及び湿度の影響を受け難く、水圧転写体に優れた表面特性の硬化樹脂層を形成しうる転写層を有し、かつブロッキングを起こしにくい水圧転写用フィルムを提供することにある。

本発明のもう1つの課題は、被転写体に硬化樹脂層と鮮明な装飾層とを転写し得る水圧転写用フィルムの製造方法を提供することにある。

本発明のもう1つの課題は、転写層の転写不良による表面欠陥のない硬化樹脂層を有する水圧転写体の製造方法を提供することにある。

【0001】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記課題を解決するために鋭意検討した結果、以下の知見を見出した。

(1) 水溶性もしくは水膨潤性の樹脂から成る水圧転写用支持体に、剥離性フィルムを設けることにより、温度、湿度の影響を受け難くする。該処理により、水溶性もしくは水膨潤性の樹脂から成る支持体フィルムのたるみの抑制、寸法安定性等、形状の安定性を確保することが可能になるので、水圧転写用フィルムの製造適性、歩留まりを向上することができる。さらに、該剥離性フィルムは保管時の保護フィルムとしても有用であるので、保存安定性も向上することができる。(2) 硬化性樹脂層を有する水圧転写用フィルムの硬化性樹脂層の上にも剥離性フィルムを設けることにより、保存時のブロッキングの発生を防止することができる。

(3) 前記水圧転写用フィルムは、ロール状に巻き取られた状態で長期間保存された後であっても、フィルム繰り出し性、ならびに、水溶性もしくは水膨潤性の樹脂から成る水圧転写用支持体フィルムの寸法及び形状の安定性が良好で転写不良の発生が少ないため、優れた表面特性を有する硬化樹脂層と鮮明な絵柄模様を有する水圧転写体を製造できる。

本発明は上記の知見に基づいて完成されたものである。

すなわち、本発明は剥離性フィルム(1)上に、水溶性または水膨潤性樹脂からなる支持体と、有機溶剤に溶解可能な転写層と、剥離性フィルム(2)とを積層させたことを特徴

とする水圧転写用フィルムを提供する。

また、剥離性フィルム(1)上に、水溶性または水膨潤性樹脂からなる支持体と、有機溶剤に溶解可能な硬化性樹脂形成層とを積層したフィルム(A)と、剥離性フィルム(2)上に、有機溶剤に溶解可能な印刷インキ皮膜または塗料皮膜から成る装飾層を設けたフィルム(B)とを、前記フィルム(A)の硬化性樹脂形成層と前記フィルム(B)の装飾層とが相対するようにドライラミネーションにより貼り合わせることを特徴とする水圧転写用フィルムの製造方法。

また、該フィルムから剥離性フィルム(1)及び剥離性フィルム(2)をそれぞれ剥離した後に、前記支持体フィルムを下にして水に浮かべ、有機溶剤により前記転写層を活性化し、前記転写層を被転写体に転写し、前記支持体フィルムを除去することを特徴とする水圧転写体の製造方法を提供する。 10

#### 【発明の実施の形態】

##### (支持体)

本発明の水圧転写用フィルムに用いる支持体は、水溶性もしくは水膨潤性の樹脂から成る層である。

水溶性もしくは水膨潤性の樹脂から成る樹脂層としては、例えば、ポリビニルアルコール(PVA)、ポリビニルピロリドン、アセチルセルロース、ポリアクリルアミド、アセチルブチルセルロース、ゼラチン、にかわ、アルギン酸ナトリウム、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等が使用できる。なかでも一般に水圧転写用フィルムとして用いられているPVAフィルムが水に溶解し易く、入手が容易で、硬化性樹脂層の印刷にも適しており、特に好ましい。これらの樹脂層は単層でも多層良く、層厚みは100~200 $\mu$ m程度が好ましい。 20

##### (剥離性フィルム(1))

支持体と積層される剥離性フィルム(1)は、水圧転写時に剥離除去可能であれば、何ら制限は無く、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ナイロン、ポリ塩化ビニル(PVC)等のフィルムが使用でき、その厚みは20 $\mu$ m~250 $\mu$ mであるものが好ましい。これらのフィルムは、水溶性もしくは水膨潤性の樹脂から成る樹脂層との剥離性能を有しているフィルムであっても、剥離性を付与する処理を施されたフィルムであっても良い。

##### (積層方法；支持体と剥離性フィルム(1))

支持体と剥離性フィルム(1)との積層方法には、何ら制限は無く、例えば、ラミネーション法、キャスト法、多重押出法が用いられる。 30

##### (剥離力)

一方、本発明の水圧転写用フィルムは、転写工程時には該剥離性フィルム(1)を剥離する必要がある。しかし、転写層を支持体上に設ける工程や、製造されたフィルムの取扱いで浮きが発生しない程度には固着されている必要がある。このため、支持体と剥離性フィルム(1)の剥離力を測定し、好ましい剥離性フィルムと支持体との組み合わせを選定することが好ましい。

すなわち、支持体と剥離性フィルム(1)との剥離力(F1)は、具体的には、JISK6854の剥離試験で測定される剥離力が0.7g/cm以上であることが好ましい。この剥離力(F1)が大きすぎると、剥離性フィルムを転写層から剥離する際に転写層面に筋模様が入るジッピングが生じるため、剥離力(F1)は60g/cm未満であることが好ましい。従って、剥離性フィルムと転写層との剥離力(F1)は、0.7g/cm~60g/cmであることが好ましく、さらに好ましくは3g/cm~40g/cmである。 40

##### (転写層(装飾層、硬化性樹脂層))

次に、本発明の水圧転写用フィルムの支持体上に設けられる転写層(装飾層、硬化性樹脂層)について説明する。転写層は装飾層または硬化性樹脂層であり、更に硬化性樹脂層と装飾層が積層された複合層であっても良い。

##### (装飾層)

本発明の装飾層の形成に用いる印刷インキまたは塗料は、剥離性フィルムに印刷または塗工が可能な印刷インキまたは塗料であり、剥離性フィルムとの剥離力が低く、さらに、有機溶剤によって活性化されることにより、被転写体に転写層を転写する際に十分な柔軟性が得られることが好ましく、特にグラビア印刷インキが好ましい。また絵柄のない着色層を塗工によって形成することもできる。

印刷インキまたは塗料に用いるワニス用樹脂は、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ウレア樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ビニル樹脂（塩ビ、酢ビ共重合樹脂）、ビニリデン樹脂（ビニリデンクロライド、ビニリデンフルオネート）、エチレンービニルアセテート樹脂、ポリオレフィン樹脂、塩素化オレフィン樹脂、エチレンーアクリル樹脂、石油系樹脂、セルロース誘導体樹脂などの熱可塑性樹脂が好ましく用いられる。 10

#### （装飾層中の着色剤）

装飾層中の着色剤は、顔料が好ましく、無機系顔料、有機系顔料のいずれも使用が可能である。また、金属切削粒子のペーストや蒸着金属膜から得られる金属細片を顔料として含んだ金属光沢インキの使用も可能である。これらの金属としては、アルミニウム、金、銀、真鍮、チタン、クロム、ニッケル、ニッケルクロームおよびステンレス等が好ましく用いられる。これらの金属細片は、分散性、酸化防止やインキ層の強度向上のためにエポキシ樹脂、ポリウレタン、アクリル樹脂、ニトロセルロース等のセルロース誘導体で表面処理されていても良い。

#### （装飾層の形成方法）

装飾層の形成方法は、グラビア印刷のほかにオフセット印刷、スクリーン印刷、インクジェット印刷、熱転写印刷などを用いることができる。装飾層の乾燥膜厚は0.5～15μmであることが好ましく、更に好ましくは、1～7μmである。 20

なお、意匠性、展延性を阻害しない限り、硬化性樹脂層および装飾層中に消泡剤、沈降防止剤、顔料分散剤、流動性改質剤、ブロッキング防止剤、帯電防止剤、酸化防止剤、光安定化剤、紫外線吸収剤などの慣用の各種添加剤を加えても構わない。

#### （硬化性樹脂層）

硬化性樹脂層は、活性エネルギー線照射と加熱の少なくとも1種で硬化可能な硬化性樹脂から成る。装飾層が積層されているときは、得られる水圧転写体の装飾層の意匠性が良く発現できることから、硬化性樹脂層は透明であることが好ましい。但し、水圧転写体の要求特性、及び、意匠性によるが、基本的に得られる水圧転写体の装飾層の色や柄が透けて見えれば良く、硬化性樹脂層は完全に透明であることを要せず、透明から半透明なものまでを含む。また、着色されていてもよい。 30

硬化性樹脂層は、活性エネルギー線照射と加熱の少なくとも1種で硬化可能な樹脂を含有するものであり、具体的には下記の（1）～（6）が挙げられる。

- （1）活性エネルギー線硬化性樹脂を含む硬化性樹脂層。
- （2）活性エネルギー線硬化性樹脂と非重合性の熱可塑性樹脂を含む硬化性樹脂層。
- （3）熱硬化性樹脂を含む硬化性樹脂層。
- （4）熱硬化性樹脂と非重合性の熱可塑性樹脂を含む硬化性樹脂層。
- （5）活性エネルギー線硬化性樹脂と熱硬化性樹脂を含む硬化性樹脂層。 40
- （6）活性エネルギー線硬化性樹脂、熱硬化性樹脂および非重合性の熱可塑性樹脂を含む硬化性樹脂層。

また、上記（1）～（6）には、無機・金属化合物、または、有機処理を施された無機・金属化合物を添加することができる。

本発明の水圧転写フィルムは、

剥離性フィルム（1）上に、水溶性または水膨潤性樹脂からなる支持体と、有機溶剤に溶解可能な硬化性樹脂形成層とを積層したフィルム（A）と、剥離性フィルム（2）上に、有機溶剤に溶解可能な印刷インキ皮膜または塗料皮膜から成る装飾層を設けたフィルム（B）とを、前記フィルム（A）の硬化性樹脂層と前記フィルム（B）の装飾層とが相対するようにドライラミネーション（乾式積層法）により貼り合わせることで製造するこ 50

とができる。

硬化性樹脂層はドライラミネーション時のロールからの繰り出し性等の作業性やフィルム保存時のブロッキングの発生しにくさから、室温で粘着性がないものが好ましい。

一方、PVAをはじめとする支持体は一般に耐熱性が低く、120℃を超える温度で貼り合わせると、フィルムの収縮やラミネートじわが生じ易い。しかし、PETのような耐熱性を有する剥離性フィルムを片面に有する支持体を用いることにより、120℃以上の温度での貼り合わせることにも可能であり、硬化性樹脂層の塗工または印刷における乾燥性を向上させることができ、生産性の向上に繋がる。その際には、前記貼り合わせ温度で、水圧転写時の活性化に影響を及ぼすような熱硬化が生じない硬化性樹脂を硬化性樹脂層に用いることが好ましい。

10

次に、硬化性樹脂層の上記具体的構成(1)～(6)について説明する。

(1) 活性エネルギー線硬化性樹脂を含む硬化性樹脂層

活性エネルギー線硬化性樹脂は、1分子中に活性エネルギー線によって硬化可能な重合性基や構造単位を有するオリゴマーとポリマーである。ここでいう活性エネルギー線とは紫外線と電子線であり、これらにより硬化するオリゴマーとポリマーはいずれも使用可能であるが、特に紫外線硬化性樹脂が好適である。

紫外線源としては、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、カーボンアーク灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ等が用いられる。

活性エネルギー線によって硬化可能な重合性基や構造単位は、例えば、(メタ)アクリロイル基、スチリル基、ビニルエステル、ビニルエーテル、マレイミド基などの重合性不飽和二重結合を有する基や構造単位が挙げられ、なかでも、(メタ)アクリロイル基が好ましい。なかでも、1分子中に3つ以上の(メタ)アクリロイル基を有する活性エネルギー線硬化性のオリゴマーまたはポリマーが好ましい。より具体的には、1分子中に3つ以上の(メタ)アクリロイル基を有する質量平均分子量が300～1万、より好ましくは300～5000の活性エネルギー線硬化性のオリゴマーまたはポリマーが好ましく用いられる。

20

(メタ)アクリロイル基を有するオリゴマーまたはポリマーは、塗料用樹脂として使用されるものであれば問題なく使用することができ、具体例を挙げれば、ポリウレタン(メタ)アクリレート、ポリエステル(メタ)アクリレート、ポリアクリル(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート、ポリアルキレングリコールポリ(メタ)アクリレート、ポリエーテル(メタ)アクリレート等が挙げられ、中でもポリウレタン(メタ)アクリレート、ポリエステル(メタ)アクリレートおよびエポキシ(メタ)アクリレートが好ましく用いられる。

30

特に、1分子中に3つ以上の(メタ)アクリロイル基を有する質量平均分子量が300～1万、より好ましくは300～5000の紫外線硬化型のポリウレタン(メタ)アクリレートが活性エネルギー線硬化性樹脂として特に好ましく用いられる。これらは、1種類だけでも、2種類以上混合して用いても良い。

これらの活性エネルギー線硬化性樹脂を含む硬化性樹脂層には、必要に応じて慣用の光重合開始剤や光増感剤が含まれて良い。光重合開始剤の代表的なものとしては、ジエトキシアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンの如きアセトフェノン系化合物；ベンゾイン、ベンゾインイソプロピルエーテルの如きベンゾイン系化合物；2, 4, 6-トリメチルベンゾインジフェニルホスフィンオキシドの如きアシルホスフィンオキシド系化合物；ベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチル-4-フェニルベンゾフェノンの如きベンゾフェノン系化合物；2, 4-ジメチルチオキサントンの如きチオキサントン系化合物；4, 4'-ジエチルアミノベンゾフェノンの如きアミノベンゾフェノン系化合物；ポリエーテル系マレイミドカルボン酸エステル化合物などが挙げられ、これらは併用して使用することもできる。

40

光重合開始剤の使用量は用いる活性エネルギー線硬化性樹脂に対して、通常、0.1～15質量%、好ましくは0.5～8質量%である。光増感剤としては、例えば、トリエタノールアミン、4-ジメチルアミノ安息香酸エチルの如きアミン類が挙げられる。さらに、

50

ベンジルスルホニウム塩やベンジルピリジニウム塩、アリールスルホニウム塩などのオニウム塩は、光カチオン開始剤として知られており、これらの開始剤を用いることも可能であり、上記の光重合開始剤と併用することもできる。

## (2) 活性エネルギー線硬化性樹脂と非重合性の熱可塑性樹脂を含む硬化性樹脂層

活性エネルギー線硬化性樹脂と非重合性の熱可塑性樹脂を含む硬化性樹脂層は上述した活性エネルギー線硬化性樹脂と非重合性の熱可塑性樹脂を含む。非重合性の熱可塑性樹脂を活性エネルギー線硬化性樹脂と併せて用いることは硬化性樹脂層の粘着性低減とガラス転移温度 ( $T_g$ ) の向上および硬化性樹脂層の凝集破壊強度の向上に極めて効果的である。但し、硬化性樹脂層に含ませる熱可塑性樹脂の量が多いと硬化性樹脂の硬化反応を阻害するので、硬化性樹脂層の全樹脂量 100 質量部に対して熱可塑性樹脂は 70 質量部を超えない範囲で添加することが好ましい。

非重合性の熱可塑性樹脂は用いる活性エネルギー線硬化性樹脂に相溶できるものであり、具体例としては、ポリメタアクリレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ酢酸ビニル、ポリエステルなどが挙げられる。これらはホモポリマーまたは複数のモノマーが共重合したものであって良い。

なかでも、ポリスチレンおよびポリメタアクリレートは、 $T_g$  が高く硬化性樹脂層の粘着性低減に適しているために好ましく、特にポリメチルメタアクリレートを主成分としたポリメタアクリレートが透明性、耐溶剤性および耐擦傷性に優れる点で好ましい。

また、熱可塑性樹脂の分子量と  $T_g$  は塗膜形成能に大きな影響を与える。硬化性樹脂の流動性を抑制し、かつ硬化性樹脂層の有機溶剤による活性化を容易にするために、熱可塑性樹脂の質量平均分子量は好ましくは 3,000~40 万、より好ましくは 1 万~20 万であり、 $T_g$  は好ましくは 35℃~200℃、より好ましくは 35℃~150℃である。 $T_g$  が 35℃ 付近の比較的低い  $T_g$  を有する熱可塑性樹脂を用いる場合は、熱可塑性樹脂の質量平均分子量は 10 万以上であることが好ましい。

活性エネルギー線硬化性樹脂と非重合性の熱可塑性樹脂を含む硬化性樹脂層としては、これらのなかでも、1 分子中に 3 つ以上の (メタ) アクリロイル基を有する質量平均分子量 300~1 万、より好ましくは 300~5000 である活性エネルギー線硬化性樹脂と、この活性エネルギー線硬化性樹脂に相溶する  $T_g$  が 35℃~200℃、好ましくは 35℃~150℃で、質量平均分子量が 3000~40 万、好ましくは 1 万~20 万である非重合性の熱可塑性樹脂を含有する硬化性樹脂層が好ましい。さらに、前記活性エネルギー線硬化性樹脂が、1 分子中に 3 つ以上の (メタ) アクリロイル基を有するポリウレタン (メタ) アクリレートであり、非重合性の熱可塑性樹脂がポリメタアクリレート、特にポリメチルメタアクリレートである硬化性樹脂層がとりわけ好ましい。

## (3) 熱硬化性樹脂を含む硬化性樹脂層

熱硬化性樹脂は、熱または触媒の作用により重合する官能基を分子中に有する化合物であるか、または主剤となる熱硬化性化合物に硬化剤となる熱反応性化合物を配合したものである。熱または触媒の作用により重合する官能基としては、例えば、N-メチロール基、N-アルコキシメチル基、エポキシ基、メチロール基、酸無水物、炭素-炭素二重結合などが挙げられる。

炭素-炭素二重結合を分子内に有し重合による架橋反応が可能なものは、活性エネルギー線硬化性樹脂と同種の硬化性樹脂が使用可能であり、これらの硬化性樹脂と加熱によってラジカルソースを発生する熱重合開始剤とを組み合わせることにより熱硬化性樹脂として用いることができる。この際の熱重合開始剤としては、過酸化ベンゾイル、アゾビスイソブチロニトリルなどの通常の熱重合開始剤が用いられる。

主剤と硬化剤の具体例的な組み合わせとしては、例えば、水酸基やアミノ基を有する主剤樹脂と硬化剤としてイソシアネート；水酸基やカルボキシル基を有する主剤樹脂と硬化剤として N-メチロール化または N-アルコキシメチル化メラミン、ベンゾグアナミン等のアミノ樹脂；エポキシ基や水酸基を有する主剤樹脂と硬化剤として無水フタル酸の如き酸無水物；カルボキシル基や炭素-炭素二重結合、ニトリル基、エポキシ基を有する主剤樹脂と硬化剤としてフェノール樹脂；カルボキシル基やアミノ基を有する主剤樹脂と硬化剤

としてエポキシ基含有化合物などを用いることができる。

これらの熱硬化性樹脂は常温でも保存中に徐々に硬化反応が進行するものが多い。保存期間中に硬化反応が進むと、有機溶剤による転写層の活性化が十分行われず転写不良を起こす原因となる。このため、熱硬化性樹脂の中でも主剤としてポリオール、硬化剤としてブロックイソシアネートを用いる系が好ましい。

ブロックイソシアネートはイソシアネート基を慣用のブロック剤で保護したものをを用いることができ、これら慣用のブロック剤は、フェノール、クレゾール、芳香族第2アミン、第3級アルコール、ラクタム、オキシムなどが挙げられる。ブロックイソシアネートは装飾層の耐熱性や被転写体の耐熱性に合わせてブロック基の脱離温度が好適なものを選べば良い。

ポリオールとしては、アクリルポリオール、ポリ- $\alpha$ -ヒドロキシスチレン、ポリエステルポリオール、ポリエチレンビニルアルコール共重合体などが挙げられるが、特にアクリルポリオールが好ましく、なかでも、質量平均分子量が3,000~10万のアクリルポリオール、より好ましくは1万~7万のアクリルポリオールが好適である。

熱硬化性樹脂も印刷性または塗工性が必要であることから、硬化前の樹脂の分子量は高いほうが好ましく、質量平均分子量1000~10万が好ましく、さらに好ましくは3,000~3万である。より具体的には、質量平均分子量が3,000~10万、より好ましくは1万~7万のポリオール（特に好ましくはアクリルポリオール）を主剤とし、ブロックイソシアネートを硬化剤として含むものが好ましく用いられる。

(4) 熱硬化性樹脂と非重合性の熱可塑性樹脂を含む硬化性樹脂層

熱硬化性樹脂と非重合性の熱可塑性樹脂を含む硬化性樹脂層としては、(3)に記載した熱硬化性樹脂と、(2)に記載した非重合性の熱可塑性樹脂を含むものである。

用いる熱硬化性樹脂は(3)に記載した熱硬化性樹脂と同様であり、好ましい熱硬化性樹脂も(3)と同様にブロックイソシアネートとポリオールであり、特にポリオールはアクリルポリオールであり、なかでも質量平均分子量が3,000~10万、より好ましくは1万~7万のものである。

熱硬化性樹脂としてブロックイソシアネートとポリオールを用いる場合は、一般にポリオールが塗膜形成能を有するので、併用する非重合性の熱可塑性樹脂の量は少なくてもよい。用いる非重合性の熱可塑性樹脂は用いる熱硬化性樹脂と相溶する必要があるが、熱硬化性樹脂としてブロックイソシアネートとポリオールを用いる場合は、ポリオールに溶解する非重合性の熱可塑性樹脂が好ましい。また、非重合性の熱可塑性樹脂は、 $T_g$ が35℃~200℃、より好ましくは $T_g$ が35℃~150℃、質量平均分子量が3000~40万の非重合性の熱可塑性樹脂が好ましく用いられ、中でもポリメタアクリレートとりわけポリメチルメタアクリレートが好ましい。

(5) 活性エネルギー線硬化性樹脂と熱硬化性樹脂を含む硬化性樹脂層

活性エネルギー線硬化性樹脂と熱硬化性樹脂を含む硬化性樹脂層としては、それぞれ(1)に記載した活性エネルギー線硬化性樹脂と、(3)に記載した熱硬化性樹脂を用いることが出来る。例えば、1分子中に3つ以上の(メタ)アクリロイル基を有する(メタ)アクリレートと、ブロックイソシアネートとポリオールとを含むものである。

なかでも、(1)に記載した活性エネルギー線硬化性樹脂の好ましい樹脂と、(3)に記載した熱硬化性樹脂の各々の好ましい樹脂をそれぞれ含むものが好ましく、例えば、質量平均分子量300~1万、より好ましくは300~5000の1分子中に3つ以上の(メタ)アクリロイル基を有するオリゴマーまたはポリマー、なかでも好ましくはポリウレタン(メタ)アクリレート、またはブロックイソシアネートと質量平均分子量が3,000~10万、より好ましくは1万~7万のアクリルポリオールを含むものである。

(6) 活性エネルギー線硬化性樹脂、熱硬化性樹脂および非重合性の熱可塑性樹脂を含む硬化性樹脂層

活性エネルギー線硬化性樹脂、熱硬化性樹脂および非重合性の熱可塑性樹脂を含む硬化性樹脂層は、(1)に記載した活性エネルギー線硬化性樹脂と、(3)に記載した熱硬化性樹脂、および(2)に記載した活性エネルギー線硬化性樹脂と併用する非重合性の熱可塑

10

20

30

40

50

性樹脂を含む硬化性樹脂層である。

上述した硬化性樹脂層は、その乾燥膜厚が厚いほど、得られる水圧転写体の表面保護効果は大きく、また装飾層の凹凸を吸収する効果が大きいために成形品に優れた光沢を持たせることができて好ましい。しかし、乾燥膜厚が厚過ぎると有機溶剤による硬化性樹脂層の活性化（可溶化）が不十分になり易い。従って、有機溶剤による硬化性樹脂層の活性化が十分なされ、かつ保護層としての機能や装飾層の凹凸を吸収する効果を満足させるためには、硬化性樹脂層の乾燥膜厚は3～200 $\mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは、10～70 $\mu\text{m}$ である。上記（1）～（6）には、無機・金属化合物、または、有機処理を施された無機・金属化合物を添加することもできる。

これら添加可能な化合物に何ら制限はなく、例えば、シリカゲル、シリカゾル、モンモリロナイト、マイカ、アルミナ、酸化チタン、等の無機・金属化合物、オルガノシリカゾル、アクリル変性シリカ、クロイサイト等の有機処理を施された無機・金属化合物を用いることができる。

#### （剥離性フィルム（2））

次に、転写層に接している剥離性フィルム（2）について説明する。

本発明の水圧転写用フィルムは、水圧転写に際して、剥離性フィルム（2）上に積層されている硬化性樹脂層または、装飾層を有する場合は装飾層から剥離可能であることが必要である。従って、水圧転写用フィルムに用いる剥離性フィルム（2）は硬化性樹脂層または装飾層との界面である転写層界面での剥離力が弱いものが好ましい。

一方、前述したように、本発明の水圧転写用フィルムは、装飾層をその上に塗工または印刷した剥離性フィルム（2）と、硬化性樹脂層および支持体を積層した剥離性フィルム（1）とを、ドライラミネーション（乾式積層法）により貼り合わせて製造することができる。その際には、フィルム繰り出し等の作業や取扱で装飾層が剥がれ落ちない剥離力で剥離性フィルム（2）上に固着されている必要がある。

このため、転写層と剥離性フィルム（2）との界面における剥離力を測定し、好ましい剥離性フィルム（2）と転写層の組み合わせを選定することが好ましい。すなわち、フィルム繰り出し等の作業や取扱において装飾層が剥がれない剥離力以上である必要性から、剥離性フィルム（2）と転写層との剥離力（F2）は、具体的には、JIS K6854の剥離試験で測定される剥離力が0.7g/cm以上であることが好ましい。また、この剥離力（F2）が大きすぎると、剥離性フィルムを転写層から剥離する際に転写層面に筋模様が入るジッピングが生じるため、剥離力（F2）は60g/cm未満であることが好ましい。従って、剥離性フィルム（2）と転写層との剥離力（F2）は、0.7g/cm～60g/cmであることが好ましく、さらに好ましくは3g/cm～40g/cmである。

剥離性フィルム（2）として、具体的には、ポリプロピレンやポリエチレン、ポリエステル、ナイロン、ポリ塩化ビニルなどの素材からなるフィルムを用いることができ、その厚みは20 $\mu\text{m}$ ～250 $\mu\text{m}$ であるものが好ましい。

これらの剥離性フィルム（2）と使用する転写層との界面における剥離性フィルム（2）の剥離力を測定し、好ましい剥離性フィルム（2）と転写層の組み合わせを選定すれば良い。また、必要に応じて、剥離性フィルム（2）にさらに表面処理を行うことにより、剥離力（F2）をさらに小さくすることも可能である。

#### （水圧転写用フィルムの製造方法）

次に、本発明の水圧転写用フィルムの製造方法について述べる。

本発明の水圧転写用フィルムの製造方法は、剥離性フィルム（1）上に積層した水溶性もしくは水膨潤性の樹脂から成る支持体上に活性エネルギー線照射と加熱の少なくとも一種で硬化可能な有機溶剤に溶解可能な疎水性の硬化性樹脂層を設けたフィルム（A）と、剥離性フィルム（2）上に印刷インキ皮膜または塗料皮膜からなる有機溶剤に溶解可能な疎水性の装飾層を設けたフィルム（B）とを、フィルム（A）の硬化性樹脂層と、フィルム（B）の装飾層とが相対するように重ねてドライラミネーション（乾式積層法）により貼り合わせることを特徴とする。

転写層に装飾層を有さず、転写層が硬化性樹脂層からなる場合は、剥離性フィルム(1)上に支持体と硬化性樹脂層を有するフィルム(A)と剥離性フィルム(2)とを、フィルム(A)の硬化性樹脂層と剥離性フィルム(2)とが相対するように重ねてドライラミネーション(乾式積層法)により貼り合わせる。

本発明の水圧転写用フィルムの製造はドライラミネーターを用いて行うことが好ましい。すなわち、ドライラミネーターの一方の繰り出しロール(第1の繰り出しロール)に剥離性フィルム(1)を有する支持体を装着し、もう一方の繰り出しロール(第2の繰り出しロール)に予め剥離性フィルム(2)に絵柄模様の装飾層を印刷したフィルム(B)を装着する。第1の繰り出しロールから繰り出された支持体フィルムの水溶性もしくは水膨潤性の樹脂層面に前記硬化性樹脂の有機溶剤溶液が塗布され、さらにドライヤーにて乾燥されて支持体フィルム上に硬化性樹脂層が形成されたフィルム(A)が得られる。次いで、このフィルム(A)の硬化性樹脂層と第2の繰り出しロールから繰り出されるフィルム(B)の装飾層とが相対するように重ね合わされ、加熱圧着ロールで貼り合わされて巻き取りロールに巻き取られることにより、本発明の水圧転写用フィルムが製造される。

剥離性フィルム(1)に積層した支持体に前記硬化性樹脂の有機溶剤溶液を塗布するには、スリットリパースコーター、ダイコーター、コンマコーター、バーコーター、ナイフコーター、グラビアコーター、グラビアリパースコーター、マイクログラビアコーター、フレキシココーター、ブランケットコーター、ロールコーター、エアナイフコーター等を用いることが出来る。

また、剥離性フィルム(1)に積層した支持体を用いることにより、塗工または印刷基材として、たるみの影響をほとんど受けず、寸法安定性が良好であるため、前記硬化性樹脂の有機溶剤溶液の塗布膜厚を精密に制御することが可能になる。

剥離性フィルム(2)上に装飾層を有するフィルム(B)の製造は、塗布でも良いが印刷により行うことが好ましく、特に柄模様を印刷する場合は、グラビア印刷、フレキシ印刷、オフセット印刷またはシルク印刷が好ましい。剥離性フィルム(2)上に装飾層を塗布または印刷後、乾燥してフィルム(B)を得る。

装飾層は、

(a) 剥離性フィルム(1)に積層した支持体に前記硬化性樹脂層上への塗布または印刷する方法、

あるいは、

(b) 支持体フィルム上に硬化性樹脂層が形成されたフィルム(A)と剥離性フィルム(2)上に装飾層を有するフィルム(B)とのドライラミネートする方法により水圧転写用フィルム中に積層することができる。

(a)の剥離性フィルム(1)に積層した支持体に前記硬化性樹脂層上へ塗工または印刷する場合、硬化性樹脂層表面の濡れ性等の塗装または印刷に対する適正が必要になる。また、グラビア印刷機を用いた多層印刷により柄のついた装飾層を導入する場合、通常のベタから淡い柄、濃い柄へと印刷していくのとは順序が逆になるので、転写時に被転写体と密着するベタ層の平滑性を確保し難くなる。更に、印刷工程における、前の版で印刷されたインキが後の版に取られてしまう現象、所謂、逆転移が起こりやすくなる。

これに対して、(b)のあらかじめ剥離フィルム(2)上に装飾層を形成する場合は、通常の印刷で対応することができ、上記のような問題が起こらない。このため、(b)の剥離性フィルム(2)上に装飾層を有するフィルム(B)と支持体フィルム上に硬化性樹脂層が形成されたフィルム(A)とのドライラミネートにより積層する方法が好ましい。

剥離性フィルム(1)に積層した支持体上に硬化性樹脂層を設けたフィルム(A)と、剥離性フィルム(2)上に装飾層を設けたフィルム(B)とを貼り合わせる工程では、一般に、PVAフィルムをはじめとする支持体フィルムの耐熱性が低く、130℃を超える温度で貼り合わせると、フィルムの収縮やラミネートじわが入りやすくなる問題が生じ易いことから、フィルム(A)の乾燥、加熱加圧による貼り合わせは、40~120℃の温度範囲で行うことが好ましく、40~100℃の温度範囲で行うことがより好ましい。

ドライラミネーターを用いて、硬化性樹脂層のみを有する水圧転写用フィルムを製造する

には、剥離性フィルム（１）を有する支持体フィルム上に硬化性樹脂層が形成されたフィルム（Ａ）の製造までは、上述の硬化性樹脂層と装飾層を有する水圧転写用フィルムの製造と同様である。次いで、製造されたフィルム（Ａ）の硬化性樹脂層と第２の繰り出しロールから繰り出される剥離性フィルム（２）が重ね合わされ、加熱圧着ロールで貼り合わされて巻き取りロールに巻き取られることにより、硬化性樹脂層のみを有する水圧転写用フィルムが製造される。得られた本発明の水圧転写用フィルムは、ロールに巻き取って遮光紙で覆い、倉庫などの暗所に保管すれば硬化反応が不必要に進行することではなく、保存中にフィルムのプロッキングが発生せず、水圧転写の際にロールからの繰り出しが良好で、鮮明な装飾層の水圧転写が可能なるものであり、積極的に紫外線や太陽光に曝さない限り十分な市場流通性を有するものである。

さらに、剥離性フィルム（１）により水溶性もしくは水膨潤性の樹脂層面が保護されているため、温度及び湿度の変化による水溶性もしくは水膨潤性の樹脂層の膨潤及び収縮挙動が抑制され、水圧転写フィルムの保存安定性が向上する。

#### （成形品の製造方法）

次に、本発明の水圧転写用フィルムを用いた、硬化樹脂層もしくは装飾層と硬化樹脂層を有する成形品の製造方法について述べる。

本発明の水圧転写体の製造方法は、本発明の水圧転写用フィルムを、剥離性フィルム（１）及び剥離性フィルム（２）をそれぞれ剥離した後に、支持体を下にして水に浮かべ、有機溶剤により硬化性樹脂層、もしくは装飾層と硬化性樹脂層からなる転写層を活性化し、転写層を被転写体に転写し、支持体を除去し、次いで転写層の硬化性樹脂層を活性エネルギー線照射と加熱の少なくとも一種で硬化させる方法である。

本発明の水圧転写用フィルムから剥離性フィルム（１）及び剥離性フィルム（２）をそれぞれ剥離した後は、従来の水圧転写用フィルムの水圧転写と同様な方法で水圧転写を行うことができる。これらの水圧転写用フィルムを用いた水圧転写体の製造方法の概略は、以下に示す通りである。

（１）剥離性フィルムを剥離した水圧転写用フィルムを支持体フィルムを下にして水槽中の水に浮かべ、支持体フィルムを水で溶解もしくは膨潤させる。

（２）転写層に有機溶剤を塗布または噴霧することにより硬化性樹脂層もしくは硬化性樹脂層と装飾層とから成る転写層を活性化させる。なお、転写層の有機溶剤による活性化は、フィルムを水に浮かべる前に行っても良い。

（３）転写層に被転写体を押しつけながら、被転写体と水圧転写用フィルムを水中に沈めて行き、水圧によって転写層を被転写体に密着させて転写する。

（４）水から出した被転写体から支持体フィルムを除去し、被転写体に転写された転写層の硬化性樹脂層を活性エネルギー線照射と加熱の少なくとも一種により硬化させて、硬化した樹脂層もしくは硬化した樹脂層と装飾層とを有する水圧転写体を得る。

硬化性樹脂層または硬化性樹脂層と装飾層とから成る転写層は、水圧転写される前に散布される有機溶剤で活性化され、十分に可溶化もしくは柔軟化されることが必要である。ここで言う活性化とは、転写層に有機溶剤を塗布または散布することにより、転写層を構成する樹脂を完全には溶解せず可溶化させ、水圧転写に際して親水性の支持体フィルムから転写層の剥離を容易にすると共に、転写層に柔軟性を付与することにより転写層の被転写体の三次元曲面への追従性と密着性を向上させることを意味する。この活性化は、転写層を水圧転写用フィルムから被転写体へ転写する際に、これらの転写層が柔軟化され、被転写体の三次元曲面へ十分に追従できる程度に行われれば良い。

水圧転写における水槽の水は、転写層を転写する際に水圧転写用フィルムの硬化性樹脂層もしくは硬化性樹脂層と装飾層とを被転写体の三次元曲面に密着させる水圧媒体として働く他、支持体フィルムを膨潤または溶解させるものであり、具体的には、水道水、蒸留水、イオン交換水などの水で良く、また用いる支持体フィルムによっては、水にホウ酸等の無機塩類を１０％以下、またはアルコール類を５０％以下溶解させてもよい。

本発明に用いる活性化剤は、硬化性樹脂層もしくは硬化性樹脂層と装飾層とを可溶化させる有機溶剤である。本発明に用いる活性化剤は、一般の水圧転写に用いる活性化剤と同様

10

20

30

40

50

なものをを用いることができ、具体的には、トルエン、キシレン、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ブチルカルビトールアセテート、カルビトール、カルビトールアセテート、セロソルブアセテート、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、イソブチルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、ソルフィットアセテートなど及びそれらの混合物が挙げられる。活性化性能を阻害しない限り、活性化剤中に消泡剤、流動性改質剤、帯電防止剤、酸化防止剤、光安定化剤、紫外線吸収剤などの各種添加剤を加えても良い。

さらに、この活性化剤中に印刷インキ又は塗料と成形品との密着性を高めるために、若干の樹脂成分を含ませてもよい。例えば、ポリウレタン、アクリル樹脂、エポキシ樹脂といった、インキのバインダーに類似の構造のものを1～10%含ませることによって密着性が高まることがある。 10

被転写体に転写層を水圧転写した後、支持体フィルムを水で溶解もしくは剥離して除去した後、乾燥させる。被転写体からの支持体フィルムの除去は、従来の水圧転写方法と同様に水流で支持体フィルムを溶解もしくは剥離して除去する。活性エネルギー線硬化性樹脂からなる硬化性樹脂層については、水圧転写体を乾燥させた後に活性エネルギー線照射を行い、硬化性樹脂層の硬化を行う。熱硬化性樹脂からなる硬化性樹脂層であれば、乾燥とともに硬化性樹脂層の硬化を行うことができる。

本発明では、硬化性樹脂層が転写の段階では未硬化であるために、水圧転写用フィルムの硬化性樹脂層の活性化が容易であり、更には転写後に活性エネルギー線照射と加熱の少なくとも1種によって硬化し、十分な表面保護性能、光沢を発現するものである。 20

(プライマー層)

被転写体は、その表面に硬化性樹脂層や装飾層が十分密着することが好ましく必要に応じて被転写体表面にプライマー層を設ける。プライマー層を形成する樹脂は、プライマー層として慣用の樹脂を特に制限なく用いることができ、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂などが挙げられる。また、密着性の良好なABS樹脂やSBSゴムなどの溶剤吸収性の高い樹脂成分からなる被転写体にはプライマー処理は不要である。被転写体の材質は、必要に応じて防水加工を施すことにより水中に沈めても形状が崩れない防水性があれば、金属、プラスチック、木材、パルプモールド、ガラス等のいずれであっても良く特に限定されない。(水圧転写体)

本発明が適用できる水圧転写体の具体例としては、テレビ、ビデオ、エアコン、ラジオカセット、携帯電話、冷蔵庫等の家庭電化製品；パーソナルコンピューター、ファックスやプリンター等のOA機器；ファンヒーターやカメラなどの家庭製品のハウジング部分；テーブル、タンス、柱などの家具部材；バスタブ、システムキッチン、扉、窓枠などの建築部材；電卓、電子手帳などの雑貨；自動車内装パネル、自動車やオートバイの外板、ホイールキャップ、スキーキャリア、自動車用キャリアバッグなどの車内外装品；ゴルフクラブ、スキー板、スノーボード、ヘルメット、ゴーグルなどのスポーツ用品；広告用立体像、看板、モニュメントなどが挙げられ、曲面を有しかつ意匠性を必要とする成形品に特に有用に用いられ、極めて広い分野で使用可能である。 30

【実施例】

以下、本発明を実施例により説明する。特に断わりのない限り「部」、「%」は質量基準である。用いた測定方法と判定方法を下に記載する。 40

【0002】

(粘着開始温度の測定方法)

100 $\mu$ m厚のPETフィルムにバーコーターにて樹脂を固形分膜厚10 $\mu$ mで塗工した。塗装したフィルムを70℃、10分間乾燥して溶剤を揮発させた後、室温に冷却してから、熱風乾燥機に入れ、室温から5℃ずつ上昇させて各温度での指触により確認し、指紋跡が残る最低温度を粘着開始温度とした。

【0003】

【0004】

(水圧転写用フィルムの寸法安定性)

(剥離性フィルム(1)上の)支持体フィルムに硬化性樹脂を塗工後、60℃で乾燥し、フィルム(B)とラミネートした後、印刷、塗工前に比べて支持体の幅が98%以上の幅を保っている場合を○、95%以上98%未満のものを△、95%未満のものを×とした。

#### 【0005】

(水圧転写用フィルムの剥離力の測定方法)

JIS K6854に準じて、丸菱化学機械製作所製精密力量測定器、PP-650-Dデジタルゲージ、PGDIIを用いて、10mm/分の速度で、水圧転写用フィルム(20.0mm×25mm)からの剥離性フィルム(1)及び剥離性フィルム(2)の剥離力を測定した。

10

#### 【0006】

(水圧転写用フィルムの保存安定性評価)

10mの水圧転写用フィルムをロール巻き状態で、20℃、60%RHの恒温室内で保管した。3ヵ月後、フィルムを引き出し、フィルムのしわの発生とブロッキングについて評価した。しわ発生及びブロッキングがないものは○、端部に僅かにしわ発生、または、わずかなブロッキングが生じたものは△、しわの発生、または、ブロッキングによってフィルムの引き出し力が著しく増加したものは×とした。

#### 【0007】

(水圧転写体の密着性測定方法)

プライマー処理済亜鉛メッキ鋼板(平板:100mm×100mm×0.5mm)またはABS樹脂板(平板:100mm×100mm×3mm)に水圧転写した水圧転写体のインキ密着性を基盤目テープ法(JIS K5400)に準じて10点満点で評価した。

20

#### 【0008】

(水圧転写体の耐引掻き傷性測定方法)

JIS K5401「塗膜用鉛筆引き掻き試験機」に従って、水圧転写体の耐引掻き傷性を測定した。用いた芯の長さは3mm、塗膜面との角度45度、荷重1Kg、引き掻き速度0.5mm/分、引き掻き長さ3mm、使用鉛筆は三菱ユニとした。

#### 【0009】

(水圧転写体の表面光沢測定方法)

水圧転写体の60度鏡面光沢度(JIS K5400)を測定した。

30

#### 【0010】

(水圧転写体の耐擦傷性測定方法)

プライマー処理済亜鉛メッキ鋼板(平板:100mm×100mm×0.5mm)またはABS樹脂板(平板:100mm×100mm×3mm)に水圧転写した水圧転写体をラビング試験機(荷重800g)により、乾拭き100回後の表面光沢保持率を評価した。

#### 【0011】

(水圧転写体の熱水処理後の密着性測定方法)

水圧転写体を熱水(水温98℃)中で30分間加熱保持し、次いで基盤目テープ法(JIS K5400)に準じて、転写層にカッターで1×1mmの基盤目を100個作り、その部分に粘着テープを貼った後、この粘着テープを急速に剥離し、塗膜の剥離状態を目視により観察して、インキ密着性を10点満点で評価した。

40

#### 【0012】

(水圧転写体の熱水処理後の光沢保持率の測定方法)

水圧転写体を98℃の熱水中で30分間加熱保持した後、光沢計で60度グロスを測定して熱水処理前後での光沢保持率を算出した。

#### 【0013】

(製造例1) 硬化性樹脂A1の製造

ペンタエリスリトール2モル当量とヘキサメチレンジイソシアネート7モル当量とヒドロキシエチルメタクリレート6モル当量を60℃で反応して得られる平均6官能ウレタンアクリレート(UA1)60部(質量平均分子量890)とロームアンドハース社製アクリ

50

ル樹脂バラロイド A-11 (Tg 100℃、質量平均分子量 125,000) 40 部と、酢酸エチルとメチルエチルケトンの混合溶剤 (混合比 1/1) とで固形分 42% の硬化性樹脂 A1 を製造した。樹脂分の粘着開始温度は 50℃ であった。

【0014】

(製造例 2) 硬化性樹脂 A2 の製造

ヒドロキシエチルメタクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート及びスチレンをモル比 20:30:15:15:20 で共重合させたアクリルポリオール (a) (質量平均分子量 25,000) 81 部に対して、アクリルポリオールの水酸基価に対して 1.1 倍当量のイソシアネート価のヘキサメチレンジイソシアネートフェノール付加物とヘキサメチレンジイソシアネートの 3 量体のフェノール付加物との混合物 19 部をトルエンと酢酸エチル (1/1) の混合溶媒に溶解して固形分率 35% の硬化性樹脂 A6 を製造した。樹脂固形分の粘着開始温度は 40℃ であった。

【0015】

【表 1】

	製造例 1	製造例 2
	A1	A2
硬化性樹脂	ウレタンアクリレート	アクリルポリオール
分子量	890	25000
熱可塑性樹脂	アクリル樹脂	
分子量	25000	—
Tg	100℃	
硬化剤	—	ブロックイソシアネート
(1) : (2)	6 : 4	—
重合開始剤	イルガキュア 184	—
粘着開始温度	50℃	40℃

20

30

【0016】

(製造例 3)

(装飾層を有するフィルム (B) B1 の製造)

剥離性フィルム (2) として、東洋紡社製の厚さ 50 μm の無延伸ポリプロピレンフィルム (以下、PP フィルムと略す) を用い、該フィルムにウレタンインキ (商品名: ユニビア A) をグラビア 4 色印刷機にて厚さ 3 μm の木目柄を印刷して、装飾フィルム (B) B1 を製造した。

【0017】

【0018】

(インキ組成、黒、茶、白)

ポリウレタン (荒川化学社製ポリウレタン 2569) : 20 部

顔料 (黒、茶、白) : 10 部

酢酸エチル・トルエン (1/1) : 60 部

ワックス等添加剤 : 10 部

50

【 0 0 1 9 】

( 実施例 1 )

剥離性フィルム ( 1 ) として、帝人デュボンフィルム株式会社製社製の厚さ  $38 \mu\text{m}$  の非シリコン系離型処理ポリエチレンテレフタレートフィルムにアイセロ化学社製の PVA を乾燥膜厚  $30 \mu\text{m}$  になるようにキャストしたフィルム ( 幅  $360 \text{mm}$  ) の PVA 面に製造例 3 と同様のインキをグラビア 4 色印刷機にて厚さ  $3 \mu\text{m}$  の木目柄 ( 装飾層 ) を印刷し、このフィルムの装飾層と、東洋紡製 PP フィルム ( 剥離性フィルム ( 2 ) ) とを、 $60^\circ\text{C}$  でラミネートし、ラミネートしたフィルムをそのまま巻き取って水圧転写用フィルム C 1 を製造した。製造後の PVA 層の幅は  $360 \text{mm}$  を保持しており、収縮しなかった。

この水圧転写用フィルム C 1 から剥離性フィルム ( 1 ) 及び剥離性フィルム ( 2 ) をそれぞれ剥離した。PVA フィルムと剥離性フィルム ( 1 ) の剥離力は  $3 \text{g/cm}$ 、装飾層と剥離性フィルム ( 2 ) の剥離力は  $5 \text{g/cm}$  であり、PVA フィルム及び装飾層に水圧転写に影響を与えるようなしわ、筋、欠陥などは発生しなかった。また、 $20^\circ\text{C}$ 、 $60\% \text{RH}$  の恒温室で 3 ヶ月間保存した後でさえ、PVA 層にしわ等の発生は無く、剥離力の変化もほとんど無かった。

( 実施例 2 )

剥離性フィルム ( 1 ) として、帝人デュボンフィルム株式会社製社製の厚さ  $38 \mu\text{m}$  の非シリコン系離型処理ポリエチレンテレフタレートフィルムにアイセロ化学社製の PVA を乾燥膜厚  $30 \mu\text{m}$  になるようにキャストしたフィルム ( 幅  $360 \text{mm}$  ) の PVA 面に製造例 1 の硬化性樹脂 A 1 をコンマコーターで固形分膜厚  $20 \mu\text{m}$  になるように塗工し、次いで  $60^\circ\text{C}$  で 2 分間乾燥して、フィルム ( A ) を製造した。このフィルム ( A ) の硬化性樹脂層と、東洋紡製 PP フィルム ( 剥離性フィルム ( 2 ) ) とを、 $60^\circ\text{C}$  でラミネートし、ラミネートしたフィルムをそのまま巻き取って水圧転写用フィルム C 2 を製造した。製造後の PVA 層の幅は  $360 \text{mm}$  を保持しており、収縮しなかった。

この水圧転写用フィルム C 2 から剥離性フィルム ( 1 ) 及び剥離性フィルム ( 2 ) それぞれ剥離した。PVA フィルムと剥離性フィルム ( 1 ) の剥離力は  $3 \text{g/cm}$ 、硬化性樹脂層と剥離性フィルム ( 2 ) の剥離力は  $25 \text{g/cm}$  であり、PVA フィルム及び硬化性樹脂層に水圧転写に影響を与えるようなしわ、筋、欠陥などは発生しなかった。また、 $20^\circ\text{C}$ 、 $60\% \text{RH}$  の恒温室で 3 ヶ月間保存した後でさえ、PVA 層にしわ等の発生は無く、剥離力の変化もほとんど無かった。

【 0 0 2 0 】

( 実施例 3 )

剥離性フィルム ( 1 ) として、帝人デュボンフィルム株式会社製社製の厚さ  $38 \mu\text{m}$  の非シリコン系離型処理ポリエチレンテレフタレートフィルムにアイセロ化学社製の PVA を乾燥膜厚  $30 \mu\text{m}$  になるようにキャストしたフィルム ( 幅  $360 \text{mm}$  ) の PVA 面に製造例 1 の硬化性樹脂 A 1 をコンマコーターで固形分膜厚  $20 \mu\text{m}$  になるように塗工し、次いで  $60^\circ\text{C}$  で 2 分間乾燥してフィルム ( A ) を製造した。このフィルム ( A ) の硬化性樹脂層と装飾フィルム ( B ) B 1 のインキ層を向き合わせて  $60^\circ\text{C}$  でラミネートした。ラミネートしたフィルムをそのまま巻き取り水圧転写用フィルム C 3 を製造した。製造後の PVA 層の幅は  $360 \text{mm}$  を保持しており、収縮しなかった。

この水圧転写用フィルム C 3 から剥離性フィルム ( 1 ) 及び剥離性フィルム ( 2 ) を剥離すると、インキ層が PVA フィルム側に欠陥なく転移した。PVA フィルムと剥離性フィルム ( 1 ) の剥離力は  $3 \text{g/cm}$ 、剥離性フィルム ( 2 ) と装飾層 ( インキ層 ) との剥離力は  $5 \text{g/cm}$  であり、PVA フィルム及び装飾層に水圧転写に影響を与えるようなしわ、筋、欠陥などは発生しなかった。また、 $20^\circ\text{C}$ 、 $60\% \text{RH}$  の恒温室で 3 ヶ月間保存した後でさえ、PVA 層にしわ等の発生は無く、剥離力の変化もほとんど無かった。

【 0 0 2 1 】

( 実施例 4 )

硬化性樹脂として A 2 を用いた他は、実施例 3 と同様の方法で装飾層を有する水圧転写用フィルム C 4 を製造した。製造後、PVA 層は幅方向に収縮しなかった。この水圧転写

用フィルムC4から剥離性フィルム(1)及び剥離性フィルム(2)を剥離すると、インキ層がPVAフィルム側に欠陥なく転移した。PVAフィルムと剥離性フィルム(1)の剥離力は $3\text{ g/cm}$ 、剥離性フィルム(2)と装飾層(インキ層)との剥離力は $5\text{ g/cm}$ であり、PVAフィルム及び装飾層に水圧転写に影響を与えるようなしわ、筋、欠陥などは発生しなかった。また、 $20^\circ\text{C}$ 、 $60\%\text{RH}$ の恒温室で3ヶ月間保存した後でさえ、PVA層にしわ等の発生は無く、剥離力の変化もほとんど無かった。

【0022】

【表2】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
		C1	C2	C3	C4
フィルム仕様	剥離性フィルム(1)	離型PET	離型PET	離型PET	離型PET
	支持体	PVA	PVA	PVA	PVA
	硬化性樹脂層	—	A1	A1	B1
	膜厚	—	$20\mu\text{m}$	$20\mu\text{m}$	$20\mu\text{m}$
	装飾層	木目印刷	—	木目印刷	木目印刷
	剥離性フィルム(2)	PP	PP	PP	PP
製造条件	乾燥温度	$40^\circ\text{C}$	$60^\circ\text{C}$	$60^\circ\text{C}$	$60^\circ\text{C}$
	時間	1分	2分	2分	2分
	ラミネート温度	$60^\circ\text{C}$	$60^\circ\text{C}$	$60^\circ\text{C}$	$60^\circ\text{C}$
	圧力	$0.4\text{MPa}$	$0.4\text{MPa}$	$0.4\text{MPa}$	$0.4\text{MPa}$
フィルム性能	寸法安定性	○	○	○	○
	剥離性フィルム(1)				
	剥離力( $\text{g/cm}$ )	3	3	3	3
	剥離性フィルム(2)				
	剥離力( $\text{g/cm}$ )	5	25	5	5
性能	保存安定性	○	○	○	○

【0023】

(実施例5) 水圧転写

水槽に $30^\circ\text{C}$ の温水を入れ、水圧転写用フィルムC1の剥離性フィルム(1)及び剥離性 50

フィルム ( 2 ) を剥離後、PVA側を下にして水圧転写用フィルムC1を水面に浮かべた。活性剤 ( キシレン : MIBK : 酢酸ブチル : ソルフィットアセテート、5 : 2 : 2 : 1 ) を  $20\text{ g/m}^2$  噴霧し、A4サイズのプライマー付鋼板をインキ面から水中に向かって挿入し水圧転写した。PVAを水洗除去した後、 $90^\circ\text{C}$  で30分間乾燥させた。その結果、装飾層を具備した水圧転写体を得られた。

( 実施例 6 ) 水圧転写

水槽に  $30^\circ\text{C}$  の温水を入れ、水圧転写用フィルムC2の剥離性フィルム ( 1 ) 及び剥離性フィルム ( 2 ) を剥離後、PVA側を下にして水圧転写用フィルムC2を水面に浮かべた。活性剤 ( キシレン : MIBK : 酢酸ブチル : イソプロパノール、5 : 2 : 2 : 1 ) を  $40\text{ g/m}^2$  噴霧し、実施例5で作製したA4サイズの装飾済みプライマー付鋼板を硬化性樹脂層面から水中に向かって挿入し水圧転写した。PVAを水洗除去した後、 $90^\circ\text{C}$  で30分間乾燥し、 $200\text{ mJ/cm}^2$  の照射量でUV照射を2回行い、硬化性樹脂相を完全に硬化させた。その結果、表面光沢に優れた硬化樹脂層を具備した装飾水圧転写体を得られた。

10

( 実施例 7 ) 水圧転写

水槽に  $30^\circ\text{C}$  の温水を入れ、水圧転写用フィルムC3の剥離性フィルム ( 1 ) 及び剥離性フィルム ( 2 ) を剥離後、PVA側を下にして水圧転写用フィルムC3を水面に浮かべた。活性剤 ( キシレン : MIBK : 酢酸ブチル : イソプロパノール、5 : 2 : 2 : 1 ) を  $40\text{ g/m}^2$  噴霧し、A4サイズのプライマー付鋼板を硬化性樹脂層面から水中に向かって挿入し水圧転写した。PVAを水洗除去した後、 $90^\circ\text{C}$  で30分間乾燥し、 $200\text{ mJ/cm}^2$  の照射量でUV照射を2回行い、硬化性樹脂相を完全に硬化させた。その結果、表面光沢に優れた硬化樹脂層を具備した装飾水圧転写体を得られた。

20

[ 0 0 2 4 ]

( 実施例 8 ) 水圧転写

水槽に  $30^\circ\text{C}$  の温水を入れ、剥離性フィルム ( 1 ) 及び剥離性フィルム ( 2 ) を剥離した水圧転写用フィルムC4のPVA側を下にして水面に浮かべた。活性剤 ( キシレン : MIBK : 酢酸ブチル : イソプロパノール、5 : 2 : 2 : 1 ) を  $40\text{ g/m}^2$  噴霧し、プライマー付鋼板製冷蔵庫扉をインキ面から水中に向かって挿入し水圧転写した。PVAを水洗除去した後、 $120^\circ\text{C}$  で60分加熱し活性剤の乾燥と熱硬化性樹脂層の硬化を行った。その結果、表面光沢に優れた硬化樹脂層と、印刷層を具備した装飾水圧転写体を得られた。

30

[ 0 0 2 5 ]

本実施例で示されるように、PVAフィルムへの塗工と印刷フィルムのラミネートが容易に行え、かつ得られた水圧転写用フィルムから光沢の優れた装飾水圧転写体を得られることがわかる。転写条件及び転写物の物性を表に示した。

[ 0 0 2 6 ]

[ 表 3 ]

		実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
水 圧 転 写 条 件	フィルム	C 1	C 2	C 3	C 4
	転写水温	3 0℃	3 0℃	3 0℃	3 0℃
	活性化剤 (g/m <sup>2</sup> )	2 0	4 0	4 0	4 0
	被転写体	プライマー 付鋼板	プライマー 付鋼板	プライマー 付鋼板	プライマー 付鋼板
後 処 理	乾燥温度	9 0℃	9 0℃	9 0℃	1 2 0℃
	時間	3 0分	3 0分	3 0分	6 0分
水 圧 転 写 体 の 物 性	UV照射量 (mJ/cm <sup>2</sup> )	—	4 0 0	4 0 0	—
	密着性	—	1 0	1 0	1 0
	耐引掻き性	—	2 H	2 H	H
	表面光沢 (%)	—	8 8	8 9	8 9
	耐擦傷性 (%)	—	9 2	9 2	8 5
	熱水後密着性	—	1 0	1 0	1 0
	熱水後光沢保持率 (%)	—	9 8	9 8	9 5

10

20

30

## 【 0 0 2 7 】

(比較例 1) 剥離性フィルム (1) のない水圧転写用フィルムの製造及び水圧転写  
アイセロ化学社製の厚さ 3 0 μm の PVA フィルム (幅 3 6 0 mm、たるみ無し) に硬化  
性樹脂 A 1 をコンマコーターで固形分膜厚 2 0 μm になるように塗工し、次いで 6 0℃で  
2 分間乾燥してフィルム (A') を製造した。このフィルム (A') の硬化性樹脂層と装  
飾層を有するフィルム (B) の装飾層 (インキ層) を向き合わせて 6 0℃でラミネートした。40  
製造後の PVA 層の幅は 3 4 5 mm であり、9 6 % に収縮した。

このフィルムを温度 2 0℃、湿度 6 0 % で 1 ヶ月保存したところ、PVA フィルムにしわ  
が発生し、水圧転写をすると、そのしわが転写物表面にも現れてしまった。

(比較例 2) 剥離性フィルム (1) のない水圧転写用フィルムの製造及び水圧転写  
アイセロ化学社製の厚さ 3 0 μm の PVA フィルム (幅 3 6 0 mm、端と中央部にややた  
るみ有り) に硬化性樹脂 A 1 をコンマコーターで固形分膜厚 2 0 μm になるように塗工し  
、次いで 6 0℃で 2 分間乾燥してフィルム (A') を製造した。このフィルム (A') の  
硬化性樹脂層と装飾層を有するフィルム (B) の装飾層 (インキ層) を向き合わせて 6 0  
℃でラミネートした。ラミネートしたフィルムをそのまま巻き取り水圧転写用フィルム C 50

65を製造した。ただし、PVAフィルムのたるみにより、塗工面が乾燥炉内に付着してしまい、塗工機の停止を余儀なくされる場面が度々発生した。また、フィルムのPVA面中央部にたるみに基づくラミネートのしわが断続的に発生した。製造後のPVA層の幅は345mmであり、96%に収縮した。

このフィルムを温度20℃、湿度60%で1ヶ月保存したところ、PVAフィルムにしわが発生し、水圧転写をすると、そのしわが転写物表面にも現れてしまった。

【0028】

比較例に示すように、剥離性フィルム(1)のない水圧転写用フィルムは、製造時の乾燥により幅方向に収縮してしまう。また、フィルムのたるみは乾燥炉内での異常挙動やラミネートによるしわ発生の原因になり、製造安定性を損なわせてしまう。これに対し、実施例に示すように、本発明の水圧転写用フィルムは、剥離性フィルムの効果により、PVA層を温度・湿度による影響を受け難くするため、温度及び湿度という環境の変化による支持体フィルムのたるみや印刷や塗工時の張力と熱による支持体フィルムの収縮を抑制することができる。そのため、フィルムの巻き取り性や繰り出し性が良好で、ロール状に巻き取って3ヶ月間以上保存してもフィルムの温度・湿度の変化による影響がほとんど発生せず、剥離フィルムの剥離も容易であった。また、本発明の水圧転写用フィルムを用いて硬化性樹脂層または硬化性樹脂層と装飾層を転写して得られた水圧転写体は、表面光沢、耐擦傷性、熱水処理後の密着性および光沢性が共に優れるものであった。

【0029】

【発明の効果】

本発明の水圧転写用フィルムは、剥離性フィルム(1)上に水溶性または水膨潤性樹脂からなる支持体と、剥離性フィルム(2)上に硬化性樹脂層または硬化性樹脂層/装飾層を設けることにより、温度・湿度による水溶性または水膨潤性樹脂からなる支持体への影響を受け難くし、また、硬化性樹脂層または装飾層と、支持体フィルムの間でブロッキングを防止することができるので、優れたロール巻き取り性や保存安定性を有する。

また、本発明の水圧転写用フィルムの製造方法は、剥離性フィルム(1)を有する支持体上硬化性樹脂層を形成したフィルム(A)と、剥離性フィルム(2)上に装飾層を形成したフィルム(B)をドライラミネーションにより貼り合わせるので、硬化性樹脂層の上に鮮明な装飾層を安定的に形成することができる。

また、この方法によると、装飾層が転写時に被転写体と密着する装飾層の平滑性が確保しやすくなり、硬化性樹脂層に直接印刷する場合に起こりやすい印刷ロールへの逆転移を回避することができる。

さらに、本発明の水圧転写体の製造方法は、保存安定性が良好で、かつ、フィルム繰り出し性が良好で転写不良発生のない水圧転写用フィルムを使用するので、優れた表面特性を有する硬化樹脂層と鮮明な絵柄模様を有する水圧転写体を製造することができる。

本発明の水圧転写用フィルムは、耐溶剤性、耐薬品性、および表面硬度などの優れた表面特性と意匠性を有する水圧転写体の製造を可能とし、意匠性と表面強度を要求される家庭電化製品、建築部材、自動車部材などの装飾された水圧転写体の製造に特に有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明における実施の形態に係る水圧転写用フィルムの断面図である。

【図2】本発明における実施の形態に係る水圧転写用フィルムの断面図であり、転写層が硬化性樹脂層(トップコート層)と装飾層からなる場合を説明する図である。

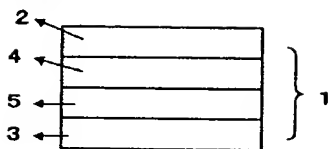
【図3】本発明における実施の形態に係る水圧転写用フィルムの断面図であり、フィルム(A)(剥離性フィルム(1)、支持体および硬化性樹脂層(トップコート層)をこの順に積層したフィルム)とフィルム(B)(剥離性フィルム(2)上に装飾層を積層したフィルム)をドライラミネーションにより貼り合わせることで本発明の水圧転写フィルムを製造する場合を説明する図である。

【符号の説明】

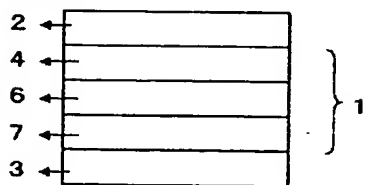
- 1 水圧転写フィルム
- 2 剥離性フィルム(1)

- 3 剥離性フィルム ( 2 )
- 4 支持体
- 5 転写層
- 6 トップコート層 ( 硬化性樹脂層 )
- 7 装飾層
- 1 0 積層フィルム ( A )
- 1 1 積層フィルム ( B )

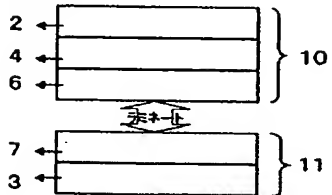
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 有賀 利郎

千葉県千葉市緑区あすみが丘7-33-12

(72)発明者 古田 秀幸

千葉県千葉市若葉区みつわ台3-16-1

(72)発明者 加藤 真司

神奈川県相模原市東大沼3-26-7

Fターム(参考) 3B005 EB01 EB03 EB05 EC30 FB13 FB22 FC08Y FC09Y FD05Y FE03  
FE04 FG02X GA28 GC03 GD10